

CONCRETE ADMIXTURE

CON. US 5,092,934

Publication number: JP1113419

Publication date: 1989-05-02

Inventor: FURUHASHI TAKAHIRO; KAWADA KAZUSHIGE;
TAWARA SUSUMU; TAKEUCHI TORU; TAKAHASHI
YUJI; ADACHI TOSHIKAZU; TERACHI TSUTOMU

Applicant: FUJISAWA PHARMACEUTICAL CO

Classification:

- international: C04B24/22; C08G14/06; C04B24/00; C08G14/00;
(IPC1-7): C04B24/22; C08G14/06

- european: C04B24/22; C08G14/06

Application number: JP19880238521 19880922

Priority number(s): GB19870022608 19870925

Also published as:

EP0308915 (A2)
US5092934 (A1)
US4936918 (A1)
EP0308915 (A3)
EP0308915 (B1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP1113419

PURPOSE: To obtain the title admixture capable of improving consistency of a cement compsn. and reducing the change in flow characteristics such as slump loss with time, by polymerizing two specified compd. with formaldehyde. CONSTITUTION: The title admixture comprising an aminoarylsulfonic acid-phenol- formaldehyde condensate is obtd. by polymerizing 20-70pts.wt. compd. of formula I (wherein R<1> is formula II-III; R is H or a lower alkyl group) or its salt (e.g., 4-amino-benzenesulfonic acid), 10-50pts.wt. compd. of formula IV (wherein R<2> is R<1>, a lower alkoxy, hydroxy or carboxyl group) or its salt (e.g., phenol) and 10-40pts.wt. formaldehyde in an aq. medium by warming or heating.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-113419

⑫ Int.Cl.¹

C 08 G 14/06
C 04 B 24/22

識別記号

NDE

厅内整理番号

2102-4J
Z-6512-4G

⑬ 公開 平成1年(1989)5月2日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑭ 発明の名称 コンクリート混和剤

⑮ 特願 昭63-238521

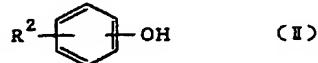
⑯ 出願 昭63(1988)9月22日

優先権主張 ⑰ 1987年9月25日イギリス(GB)⑧8722608

⑰ 発明者 古橋 隆宏	大阪府吹田市津雲台2-4-7
⑰ 発明者 河田 和茂	兵庫県宝塚市平井2-8-10
⑰ 発明者 田原 進	茨城県つくば市並木4-13-1
⑰ 発明者 竹内 徹	茨城県つくば市並木4-15-1 ニューライフ並木202号
⑰ 発明者 高橋 雄二	茨城県つくば市梅園2-5-4 ニューライフ梅園202号
⑰ 発明者 安達 利和	大阪府茨木市上泉町6-20 ラインハイム132
⑰ 発明者 寺地 務	大阪府豊能郡豊能町光風台6-20-6
⑯ 出願人 藤沢薬品工業株式会社	大阪府大阪市東区道修町4丁目3番地
⑰ 代理人 弁理士 青木 高	

明細書

一般式:



1. 発明の名称

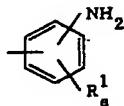
コンクリート混和剤

2. 特許請求の範囲

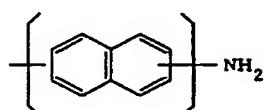
1) 一般式:



[式中、R¹は式:



[式中、R^{1a}は水素または低級アルキルを意味する)または式:



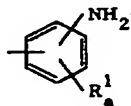
で示される基を意味する]で示される化合物またはその塩20ないし70重量部、

(式中、R²は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、ヒドロキシまたはカルボキシを意味する)で示される化合物またはその塩10ないし50重量部およびホルムアルデヒド10ないし40重量部を重合させて製造したアミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物。

2) 一般式:

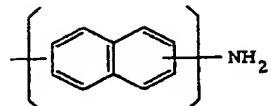


[式中、R¹は式:

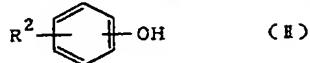


[式中、R^{1a}は水素または低級アルキルを意味する)または式:

(式中、 R_a^1 は水素または低級アルキルを意味する) または式:



で示される基を意味する] で示される化合物が 4-アミノベンゼンスルホン酸であり、一般式:

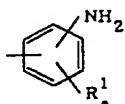


(式中、 R^2 は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、ヒドロキシまたはカルボキシを意味する) で示される化合物がフェノールである特許請求範囲第1項の縮合物。

3) 一般式:



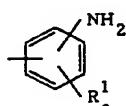
[式中、 R^1 は式:



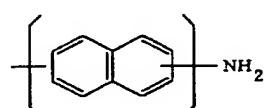
4) 一般式:



[式中、 R^1 は式:

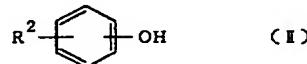


(式中、 R_a^1 は水素または低級アルキルを意味する) または式:



で示される基を意味する] で示される化合物が 4-アミノベンゼンスルホン酸であり、

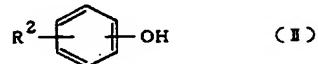
一般式:



(式中、 R^2 は水素、低級アルキル、低級アルコ

で示される基を意味する] で示される化合物またはその塩 20ないし 70重量部、

一般式:



(式中、 R^2 は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、ヒドロキシまたはカルボキシを意味する) で示される化合物またはその塩 10ないし 50重量部およびホルムアルデヒド 10ないし 40重量部を重合させて製造したアミノスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物を含むことを特徴とする良好な流動性を有するコンクリートまたはモルタルまたはセメントベーストを製造するためのコンクリート混和剤。

キシ、ヒドロキシまたはカルボキシを意味する) で示される化合物がフェノールである特許請求範囲第3項のコンクリート混和剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明はセメント組成物、例えばコンクリート、モルタル、セメントベーストなどに混入するためのコンクリート混和剤に関する。

[発明が解決しようとする課題]

さらに詳細には、この発明はセメント組成物のコンシスティンシーを改良し、かつ時間の経過によるスタンプロスのような流動性変化を低減するコンクリート混和剤に関する。

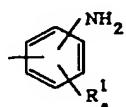
さらに明確に述べると、この発明のコンクリート混和剤をセメント組成物に添加すると、セメント組成物のスタンプが増加し、セメント組成物が長時間にわたってスタンプロスなく輸送可能になり、さらにまたこのコンクリート混和剤はセメント施工中所望の場所にセメント組成物をポンプ移送することを容易にする。

[課題を解決するための手段]

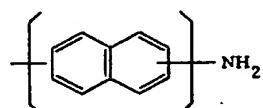
この発明のコンクリート混和剤に含まれるアミノアリールスルホン酸ーフェノールーホルムアルデヒド縮合物(以下、ASPCと略記する)は一般式:



[式中、 R^1 は式:



(式中、 R^1 は水素または低級アルキルを意味する)または式:



で示される基を意味する]で示される化合物またはその塩20ないし70重量部、

スタンプロスのような流動性変化が低減できる、さらに好みのコンクリート混和剤を見出し、この発明を完成した。

この明細書の以上および以下の記載において、この発明の範囲内に包含される種々の定義を以下詳細に説明する。

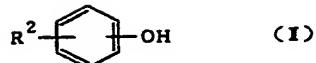
「低級」とは、特に指示がなければ、炭素原子1個ないし6個を有する基を意味するものとして使用する。

好適な「低級アルキル」としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第三級ブチル、ペンチル、ヘキシルなどのような炭素原子1個ないし6個を有する直鎖または分枝鎖アルキルが挙げられる。

好適な「低級アルコキシ」としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ベンチルオキシ、イソベンチルオキシ、ヘキシルオキシ等の直鎖または分枝鎖アルコキシが挙げられる。

ASPCは化合物(I)20ないし70重量部、化合物

一般式:



(式中、 R^2 は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、ヒドロキシまたはカルボキシを意味する)で示される化合物またはその塩10ないし50重量部およびホルムアルデヒド10ないし40部を重合させて製造される縮合物である。

この発明のASPCはそれを添加したセメント組成物の粘度を明らかに低減させるので、セメント組成物の単位水量を減少させることができとなり、これにより得られた硬化したセメント組成物の圧縮強度が非常に大きくなる。

現今までにこの技術分野においては種々の種類のコンクリート混和剤が公知ではあるが、これらはセメント組成物のコンシスティンシーの改良および時間の経過によるスタンプロスのような流動性の変化防止の点で不十分であった。

この発明の発明者は研究を重ねて、より良好なコンシスティンシーを有し、かつ時間の経過による

(II)10ないし50重量部およびホルムアルデヒド10ないし40重量部を水性条件で加温下または加熱下に重合させることにより製造することができる。

[作用]

この発明のASPCの有用性を示すために、代表的ASPCのモルタルおよびコンクリートについての試験結果を以下に示す。

試験1 モルタルスタンプ試験

(1) 試験法

コンシスティンシーをモルタルスタンプ試験法により20°Cで測定し、試験化合物を含むモルタルのスタンプを、試験化合物無添加モルタルのスタンプと比較した。

試験に使用した材料およびモルタルは、JIS R5210規定の 普通ポルトランドセメント700g、川砂(比重2.63、粗粒率2.66)1960gおよび水または試験化合物2.8gを含む水溶液339.5mlであった。

JIS R5201の標準法に従って成分を機械混合してモルタルを製造した。

モルタルスランプを底部直径100mm、頭部直径50mm、高さ150mmの、標準型の半分の寸法のスランプコーンを用いて測定した。

試験モルタルの空気量を重量法により測定した。

スランプおよび空気量の最初の測定後、モルタルを混合ボウル中に回収して60分間放置し、次いでボウル中混合スプーンで再混合した。

スランプおよび空気量を前記のようにして再度測定した。

(2) 試験結果

試験結果を表1に示す。

表1

試験化合物 (実施例番号)	スランプ(cm)		空気量(%)	
	0分	60分	0分	60分
1	9.6	8.5	2.7	2.2
2	10.2	7.4	2.2	1.8
3	9.3	7.4	4.1	3.1
4	10.7	7.9	2.8	1.1
5	9.3	6.3	2.4	2.1

試験化合物 (実施例番号)	スランプ(cm)		空気量(%)	
	0分	60分	0分	60分
6	8.2	5.5	2.5	1.6
7	9.9	6.9	2.2	2.1
8	8.5	5.6	3.0	2.3
9	10.6	8.8	1.5	1.6
10	8.8	6.3	2.4	1.9
11	10.6	8.5	2.2	1.7
12	10.2	7.8	1.6	1.1
13	11.0	8.9	2.1	1.3
14	9.7	6.8	2.3	1.7
15	10.6	10.8	1.8	1.0
16	11.2	9.9	1.5	1.0
17	11.3	10.2	1.0	0.8
18	10.7	10.8	2.0	1.0
19	11.4	8.5	1.6	2.0
20	9.9	9.1	3.5	2.3
21	9.4	9.7	3.2	2.0
22	11.0	10.8	2.2	1.4
23	11.4	9.7	1.1	0.9

試験化合物 (実施例番号)	スランプ(cm)		空気量(%)	
	0分	60分	0分	60分
24	10.3	7.9	0.7	0.9
25	10.3	7.4	0.5	0.7
26	11.6	8.8	1.2	1.5
27	10.9	6.9	1.5	2.9
28	8.3	4.8	3.5	2.7
29	8.7	5.1	10.9	6.1
30	9.7	6.2	4.0	2.8
31	11.7	10.5	1.9	1.6
32	12.6	11.6	0.3	0.1
33	12.0	10.6	1.2	1.0
34	9.7	7.7	2.9	1.9
35	10.2	8.0	2.0	1.2
36	11.8	9.2	0.2	0.6
37	6.8	3.0	3.8	3.1
38	7.4	5.4	2.0	2.6
39	7.2	3.2	4.0	3.0
試験化合物 無添加モルタル	3.5	-	2.7	-

試験2 コンクリート試験

(1) 試験法

試験化合物を含むコンクリートのコンシスティンシーを、試験化合物無添加コンクリートのコンシスティンシーと比較し、コンクリートのスランブロス(流動性の時間的変化)を、単位水量を増加させることにより同じ初期スランプに調整した対照コンクリートのスランブロスと比較した。

試験に使用した材料は下記のとおりである。

セメント：異なる製造業者3社からの、JIS R5210に規定の 普通ポートランドセメントの混合物。

細骨材：川砂

比重：2.64

粗粒率：2.75

粗骨材：碎石

比重：2.67

粗粒率：6.70

コンクリートの配合を表2に示す。

特開平1-113419(5)

コンクリートは、セメント、骨材および水または試験化合物を含む水を強制パン型ミキサー中、30Lの規模で1.5分間攪拌して製造し、練り板中に放置した。

初期スタンプおよびスランプの時間的変化(30分間隔で1.5時間)を練り板内で切り返した後測定した。

(2) 試験結果

試験結果を表3に示す。

表2. コンクリートの混合比

コンクリート	試験化合物対セメント量比(%)	スランプ(cm)			単位重量(kg/m ³)
		0	30	60	
試験化合物無添加コンクリート	-	1.2	8.0		
試験例16の化合物	0.4	0.7	20.5	20.0	19.5
試験例20の化合物	0.4	1.3	21.0	20.0	20.0
試験例91の化合物	0.4	1.2	20.5	20.5	19.5
対照コンクリート	-	0.8	20.5	17.5	15.5

W: 水、C: セメント、S: 粗骨材、G: 細骨材
S/C: 細骨材の骨材に対する骨材比(骨材は細骨材と粗骨材とを合計)

コンクリート	試験化合物対セメント量比(%)	スランプ(cm)			単位重量(kg/m ³)
		0	30	60	
試験化合物無添加コンクリート	-	1.2	8.0		
試験例16の化合物	0.4	0.7	20.5	20.0	19.5
試験例20の化合物	0.4	1.3	21.0	20.0	20.0
試験例91の化合物	0.4	1.2	20.5	20.5	19.5
対照コンクリート	-	0.8	20.5	17.5	15.5

上記試験結果から明らかのように、この発明のASPFはセメント組成物のコンシスティンシーを改良し、時間の経過によるコンクリートのスランブロスを対照コンクリートに比して低減する。

表3に示した試験結果から、ASPFは空気連行なしに単位水量を非常に減少せしめた。

良好な流動性を有するコンクリートはASPF(セメントの0.01ないし2.0%、好ましくはセメントの0.1ないし0.6%)を通常のコンクリートと混和することにより製造することができる。

前記通常のコンクリートはセメント(5~30%)、粗骨材(30~60%)、細骨材(20~50%)、水(4~10%)、ならびに空気連行剤(セメントの0~1%)および/または減水剤(セメントの0~1%)を含むものであればよい。

良好な流動性を有するモルタルはASPF(セメントの0.01ないし1.0%、好ましくはセメントの0.1ないし0.6%)を通常のモルタルと混和することにより製造することができる。

前記通常のモルタルはセメント(15~55%)、水

表3

(5-30%)、砂(35-75%)、ならびに空気連行剤(セメントの0-1%)および／または減水剤(セメントの0-2%)を含むものであればよい。

良好な流動性を有するセメントベーストは ASPFC(セメントの0.01ないし2.0%、好ましくは0.1ないし0.6%)を通常のセメントベーストと混和することにより製造することができる。

前記通常のセメントペーストはセメント(20-84%)および水(80-16%)を含むものであればよい。

セメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強セメント、起早強セメント、中庸熟セメント、耐硫酸塩セメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、およびシリカセメント、さらにシリカヒューム、石粉などの混和剤を含むセメントが挙げられる。

[实 施 例]

以下実施例に従ってこの発明のASPFCの製造例を説明する。

実施例番号	原 料 单 量 体	反応条件	生成した複合物	
			粘 度	分子量
2	1 : 1 : 2	1 : 2.49	0.3	7.5
3	1 : 1 : 2	1 : 2.49	7.9	7.5
4	1 : 1 : 2	1 : 2.21	8.1	7.5
5	1 : 1 : 2	1 : 2.49	8.1	10.1
6	1.1 : 0.9 : 2	1 : 2.47	8.1	7.5
7	0.9 : 1.1 : 2	1 : 2.51	8.1	7.5
8	1.2 : 0.8 : 2	1 : 2.45	8.1	7.5
9	1 : 1 : 2	1 : 2.49	8.5	7.5
10	1 : 1 : 2	1 : 2.49	7.7	8.8
11	1 : 1 : 2	1 : 2.48	8.1	7.5
12	1 : 1 : 2	1 : 2.47	8.1	7.5
13	1 : 1 : 3	1 : 2.96	8.1	7.5
14	1 : 1 : 2	1 : 1.94	8.1	7.5

实施例 1

4-アミノベンゼンスルホン酸(8.66 g)およびフェノール(4.70 g)の水(30 mL)中混合物に、水酸化ナトリウム20%水溶液(10.20 g)を加え、この溶液を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に調整する。溶液の重量を水で56.00 gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(8.10 g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する。溶液を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(3.26 g)でpH11.0に調整し、40°Cで濃縮して総合物の水溶液(49.40 g)を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.49

総合物の水溶液の粘度: 8.9cp, 25°C, 30%

分子量 : M_w : 1976. M_n : 833

実施例 1 と同様にして実施例 2 ないし 14 の結果を得る。

分子量はゲル透過法によって求めた。

M_w : 重量平均分子量、 M_n : 数平均分子量

標準：ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

粘度：溶液の粘度はビスコニックED型粘度計（東京計器社製）により25°Cで30%水溶液においてcpとして測定した。

寒症例15

4-アミノベンゼンスルホン酸(594.8g)およびフェノール(323.2g)の水(2000ml)中混合物に、20%水酸化ナトリウム水溶液(704.0g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウムでpH8.1に調整する。溶液の重量を水で3850.0gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルdehyド水溶液(557.4g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(252.5g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)総合物の水溶液(4659.9g)を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホ

ルムアルデヒドの比率 : 1 : 1 : 2

原料単量体 : 水の比率 : 1 : 2.49

分子量 : M_w : 4336, M_n : 943

実施例15と同様にして実施例16ないし23の結果を得る。

(以下余白)

原料単量体	混合条件	生成した縮合物				分子量	
		第1工程		粘度			
		初期pH	反応時間	初期pH	反応時間		
4-アミノベンゼンスルホン酸 : フェノール : ホルムアルデヒドの比率							
16	1 : 1 : 2	1 : 2.49	8.1	7.6	10.0	1.0	
17	1 : 1 : 2	1 : 2.49	8.1	7.5	10.0	3.0	
18	1 : 1 : 2	1 : 2.49	8.1	7.6	11.0	1.0	
19	1 : 1 : 3	1 : 2.55	8.1	7.6	11.0	3.0	
20	1 : 1 : 2	1 : 2.49	8.1	7.5	12.0	1.0	
21	1 : 1 : 2	1 : 2.49	8.1	7.5	12.0	3.0	
22	1 : 1 : 2	1 : 2.49	8.1	7.5	11.0	5.0	
23	1 : 1 : 2	1 : 2.49	8.1	7.5	10.0	5.0	

粘度 : *1 : 25°C, 22.3%, *2 : 25°C, 21.5%

実施例24

4-アミノベンゼンスルホン酸(17.32g)およびピロカテコール(11.01g)の水(60ml)中混合物に、20%水酸化ナトリウム水溶液(21.12g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に調整する。溶液の重量を水で119.20gに調整して加熱する。溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する。さらに、これに37%ホルムアルデヒド水溶液(8.12g)を還流下に加え、還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(7.72g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(151.30g)を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸 : ピロカテコール : ホルムアルデヒドの比率 : 1 : 1 : 3

原料単量体 : 水の比率 : 1 : 2.45

縮合物の水溶液の粘度 : 36.3cp, 25°C, 30%水溶液

分子量 : M_w : 5832実施例25

4-アミノベンゼンスルホン酸(34.64g)およびヒドロキノン(22.02g)の水(122ml)中混合物に、20%水酸化ナトリウム水溶液(40.92g)を加え、混合物を50°Cで攪拌する。この溶液を0.1N水酸化ナトリウムでpH8.03に調整する。溶液の重量を水で238.40gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(32.46g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(25.04g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(295.90g)を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸 : ヒドロキノン : ホルムアルデヒドの比率 : 1 : 1 : 2

原料単量体 : 水の比率 : 1 : 2.52

縮合物の水溶液の粘度 : 23.9cp, 25°C, 30%水溶液

分子量 : M_w : 4895

特開平1-113419(8)

実施例26

3-アミノベンゼンスルホン酸(17.32g)およびフェノール(9.41g)の水(55ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(20.41g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に調整する。溶液の重量を水で112.10gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下9.25時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(5.14g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(133.50g)を得る。

3-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.49

分子量：Mw：4891、Mn：1091

実施例27

2-アミノベンゼンスルホン酸(17.32g)およびフェノール(9.41g)の水(54ml)中混合物

gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(3.08g)でpH11.0に調整し、1時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(137.60g)を得る。

2-アミノベンゼンスルホン酸：m-クレゾール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.52

縮合物の水溶液の粘度82.8cp、25°C、30%

実施例29

2-アミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸(18.72g)およびフェノール(9.41g)の水(61ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(20.00g)を加え、混合物を50°Cで攪拌する。この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH7.92に調整する。溶液の重量を水で118.30gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアミド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水

に20%水酸化ナトリウム水溶液(20.39g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に調整する。溶液の重量を水で112.10gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下9.25時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(5.26g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(133.60g)を得る。

2-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒド比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.49

分子量：Mw：5078、Mn：1180

実施例28

2-アミノベンゼンスルホン酸(17.32g)およびm-クレゾール(10.83g)の水(63ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(20.30g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に調整する。溶液の重量を水で118.30

gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(8.40g)でpH11.0に調整し、1時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(142.90g)を得る。

2-アミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.53

縮合物の水溶液の粘度13.8cp、25°C、30%水溶液

分子量Mw：11870

実施例30

4-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸(22.33g)およびフェノール(9.41g)の水(73ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(19.90g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に調整する。溶液の重量を水で134.20gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水

特開平1-113419 (9)

溶液(11.50 g)でpH11.0に調整し、1時間還流して(第2工程)総合物の水溶液(162.10 g)を得る。

4-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率：1:1:2

原料単量体：水の比率：1:0.98

分子量：M_w: 8572、M_n: 918

4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率：1:1:2

原料単量体：水の比率：1:0.98

分子量：M_w: 8572、M_n: 918

実施例31と同様にして実施例32ないし35の結果を得る。

分子量：M_w: 2175

実施例31

4-アミノベンゼンスルホン酸(303.1 g)およびフェノール(164.7 g)の水(115 ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(357.0 g)を加え、混合物を70°Cで攪拌する。この溶液を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液でpH7.65に調整する。

溶液の重量を水で990.7 gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(284.0 g)を還流下に加え、反応混合物を還流下2時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(184.4 g)でpH11.0に調整し、1時間還流して(第2工程)総合物の水溶液(1459.1 g)を得る。

実施例番号	原料単量体	還流条件	生成した総合物	粘度	
				M _n	
				M _w	M _n
32	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	第1工程 初期pH 反応時間	粘度	27.2	4513
				17.1	4223
				5.4	4676
33	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	第2工程 初期pH 反応時間	粘度	7.2	834
				1.0	
				1.0	
34	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	初期pH 反応時間	粘度	11.0	2.0
				11.0	2.0
				11.0	2.0
35	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	初期pH 反応時間	粘度	7.65	1.0
				7.65	1.0
				7.65	1.0

実施例36

4-アミノベンゼンスルホン酸(17.32 g)およびm-クレゾール(10.80 g)の水(173.2 ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(20.45 g)を加え、混合物を85°Cで攪拌する。この溶液を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液でpH7.2に調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23 g)を還流下に加え、反応混合物を還流下に7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(2.87 g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)総合物の水溶液(240.90 g)を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：m-クレゾール：ホルムアルデヒドの比率：1:1:2
原料単量体：水の比率：1:5.23
総合物の水溶液の粘度8.8cp、25°C、30%水溶液
分子量：M_w: 8981、M_n: 858

実施例37

3-アミノベンゼンスルホン酸(17.32 g)お

特開平1-113419(10)

およびサリチル酸(13.80g)の水(52ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(40.60g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.20に調整する。溶液の重量を水で131.30gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(1.03g)でpH11.2に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(148.50g)を得る。

3-アミノベンゼンスルホン酸：サリチル酸：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2
原料単量体：水の比率：1：2.26

縮合物の水溶液の粘度：4.1cp、25°C、21.5%水溶液

分子量： M_w ：1110、 M_n ：562

実施例38

4-アミノベンゼンスルホン酸(8.65g)およびグアヤコール(6.20g)の水(117.3ml)中混

合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(10.24g)を加え、混合物を80°Cで攪拌する。この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH7.51に調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(8.12g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(9.39g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(93.30g)を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：グアヤコール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：6.56

縮合物の水溶液の粘度：9.3cp、25°C、30%水溶液

分子量： M_w ：1215、 M_n ：432

実施例39

4-アミノベンゼンスルホン酸(8.65g)およびサリチル酸(6.91g)の水(24ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(20.12g)を加え、混合物を75°Cで攪拌する。この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH7.58に調整する。溶液

の重量を水で73.80gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(8.12g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：サリチル酸：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.27

縮合物の水溶液の粘度：5.7cp、25°C、30%水溶液

分子量： M_w ：1464、 M_n ：552

出願人 藤沢薬品工業株式会社

代理人 弁理士 齋木 高(印)